



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101892045 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 201010189027. 1

G01N 21/64 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 02

(71) 申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号

(72) 发明人 范丽娟 沈德志 姚敏德 王丽莎 程丝

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C08G 61/02 (2006. 01)

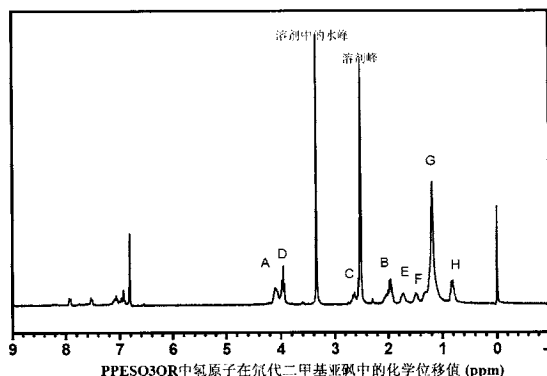
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

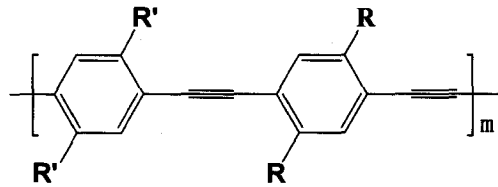
一种含两性侧链荧光共轭聚电解质、制备方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种荧光共轭高分子聚合物及其制备技术,特别涉及一种含两性侧链荧光共轭聚电解质及制备方法,并应用于荧光化学传感材料领域。它的结构中同时含有 OC_nH_{2n+1} 的亲油侧链及离子型的亲水侧链,离子型的亲水侧链包括铵盐或磺酸盐中的一种。它是通过将油溶性单体和水溶性单体按摩尔比 1 ~ 1.12 : 1 混合,按摩尔比,加入与油溶性单体的比例为 1 : 0.05 ~ 0.08 的催化剂四(三苯基膦)钯及 1 : 0.05 ~ 0.08 的碘化亚铜,经偶联反应后得到。该物质在不同比例的水和有机溶剂混合溶剂中具有不同的荧光发光性能,并对特定物质具有传感响应,因此,可作为在水和有机溶剂的混合溶液中的高灵敏传感体系,具有应用前景。



1. 一种含两性侧链荧光共轭聚电解质,其特征在于它具有如下结构:

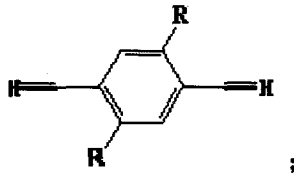


式中:m为聚合度;R为 $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 的亲油侧链,其中,n为4~16的整数;R'为铵盐或磺酸盐离子型亲水侧链中的一种。

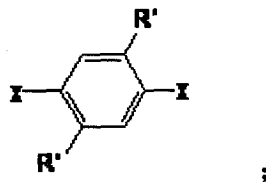
2. 根据权利要求1所述的一种含两性侧链荧光共轭聚电解质,其特征在于:所述的磺酸盐离子型亲水侧链为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$;铵盐离子型亲水侧链为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 。

3. 一种含两性侧链荧光共轭聚电解质的制备方法,其特征在于:将油溶性单体A和水溶性单体B按摩尔比1~1.12:1混合,按摩尔比,加入与单体A的比例为1:0.05~0.08的催化剂四(三苯基膦)钯及1:0.05~0.08的碘化亚铜,偶联反应后再在温度为20~50°C的条件下干燥处理,得到一种含两性侧链荧光共轭聚电解质;

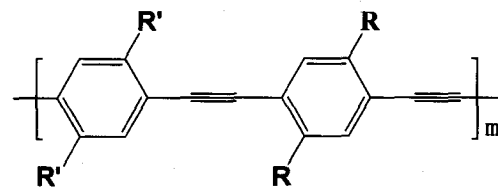
所述油溶性单体A的结构式为:



所述水溶性单体B的结构式为:



所述含两性侧链荧光共轭聚电解质的结构式为:



式中:m为聚合度;R为 $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$,其中,n为4~16的整数;X为I或Br,R'为磺酸盐或铵盐离子型亲水侧链中的一种。

4. 根据权利要求3所述的一种含两性侧链荧光共轭聚电解质的制备方法,其特征在于:所述的水溶性单体B中的磺酸盐离子型亲水侧链为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$;铵盐离子型亲水侧链为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 。

5. 一种含两性侧链荧光共轭聚电解质的应用,其特征在于:将它作为荧光传感体系,其应用方法包括如下步骤:

(1) 将水和有机溶剂混合后制成混合溶剂,水的体积浓度为0.1~99.9%;

(2) 在混合溶剂中加入含两性侧链荧光共轭聚电解质,它在混合溶剂中的浓度为1~10 μM ;

(3) 在波长为 400 ~ 430nm 的光激发下,测得该混合溶剂发射光谱的强度和波长。

6. 根据权利要求 5 所述的一种含两性侧链荧光共轭聚电解质的应用,其特征在于:所述的有机溶剂为四氢呋喃、二甲亚砜、N, N- 二甲基甲酰胺、甲醇或二氧六烷中的一种。

一种含两性侧链荧光共轭聚电解质、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种荧光共轭高分子聚合物及其制备技术,特别涉及一种含两性侧链荧光共轭聚电解质、制备及应用,属于荧光化学传感材料领域。

背景技术

[0002] 在荧光传感材料方面,荧光小分子作为化学传感器在过去几十年已有广泛的研究,高分子材料相对于小分子材料有很多优点,如材料的强度、稳定性、结构可调性等。在实际应用中,小分子传感材料最终还是要包埋在高分子基质中,或者将小分子荧光基团及传感接收器引入高分子侧链,高分子主链主要起一个支架的作用。

[0003] 共轭高分子有时也被称为导电高分子或者分子导线,有关其荧光性质的研究大部分是关于电致发光材料(LED)。最近几年,出现了应用于化学传感器的研究,其中的代表是美国麻省理工(MIT)学院的 Swager 课题组,据报导,他们研制成功了较多的探测有机物污染物或生物分子的共轭高分子传感器体系,其中的一部分已商品化,并投放市场应用。

[0004] 共轭高分子作为荧光传感材料主要是利用能量或电子在整个共轭高分子链上可以离域和迁移,从而获得一般分子不具有的高灵敏度。因为在高分子链的某一处受到的微小干扰就有可能影响整个高分子链的性质,使得该干扰得到的信号放大(Acc. Chem. Res. 1998, 31, 201-207 ;Chem. Rev. 2000, 100, 2537-2574)。另外,通过分子设计,组合不同的高分子主链和传感接收基团可获得对特定外界干扰有选择的信号输出。

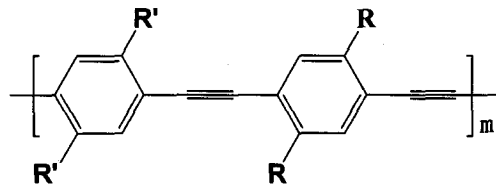
[0005] 荧光共轭聚电解质被广泛应用于水体环境检测及生物检测等领域。共轭聚电解质(CPEs)通常是由亲油性的聚合物共轭主链和可离子化的亲水性侧链组成,由于其同时具有离子化及分子导线的性质使其在生物传感,电子学,光电子学方面的应用有了新的可能(Adv. Mater. 2008, 20, 3793-3810)。但是,这些聚电解质由于其油溶性的主链间的相互作用,使它在水环境下主要以聚集态的形式存在,可离子化的侧链伸向水环境在聚集态的外部而聚合物主链聚集在内部。这些共轭聚电解质在水体环境中主要是以聚集态的形式存在,使分子间的电子和能量转移加强,从而影响了其发光性能及传感效率。聚电解质由于共轭主链间存在很强的 $\pi-\pi^*$ 相互作用,在烘干后很难破坏 $\pi-\pi^*$ 的相互作用而使其再溶解,因此只能保存在溶液中,给保存和运输带来了困难。荧光共轭聚电解质的聚集对共轭高分子自身的荧光也有猝灭作用,也就降低了共轭高分子的量子效率(CHEM. COMMUN. , 2002, 446-447)。因此,有些科研工作者通过向体系中加入表面活性剂或通过合成的方法引入支化的亲水性侧链,来改善共轭聚电解质的再溶解性以及其发光性能(Chem. Commun. , 2006, 1983-1985 ;J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 4007-4016)。

发明内容

[0006] 本发明目的是提供一种合成工艺简单,在水和有机溶剂的混合溶液中具有荧光性能可调,且溶解性好的含两性侧链荧光共轭聚电解质、制备方法,及作为荧光传感体系的应用。

[0007] 本发明采用的技术方案是：提供一种含两性侧链荧光共轭聚电解质，它具有如下结构：

[0008]

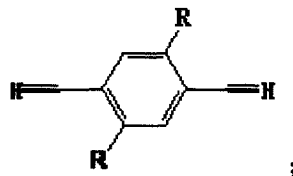


[0009] 式中： m 为聚合度； R 为 OC_nH_{2n+1} 的亲油侧链，其中， n 为4~16的整数； R' 为铵盐或磺酸盐离子型亲水侧链中的一种。所述的磺酸盐离子型亲水侧链为 $OCH_2CH_2CH_2SO_3^-Na^+$ ；铵盐离子型亲水侧链为 $OCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Br^-$ 。

[0010] 本发明提供一种含两性侧链荧光共轭聚电解质的制备方法，将油溶性单体A和水溶性单体B按摩尔比1~1.12：1混合，按摩尔比，加入与单体A的比例为1：0.05~0.08的催化剂四（三苯基膦）钯及1：0.05~0.08的碘化亚铜，偶联反应后再在温度为20~50℃的条件下干燥处理，得到一种含两性侧链荧光共轭聚电解质；

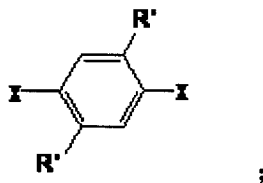
[0011] 所述油溶性单体A的结构式为：

[0012]



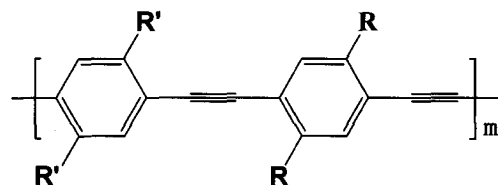
[0013] 所述水溶性单体B的结构式为：

[0014]



[0015] 所述含两性侧链荧光共轭聚电解质的结构式为：

[0016]



[0017] 式中： m 为聚合度； R 为 OC_nH_{2n+1} ，其中， n 为4~16的整数； X 为I或Br， R' 为磺酸盐或铵盐离子型亲水侧链中的一种。所述的水溶性单B中的磺酸盐离子型亲水侧链为 $OCH_2CH_2CH_2SO_3^-Na^+$ ，铵盐离子型亲水侧链为 $OCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Br^-$ 。

[0018] 本发明提供一种含两性侧链荧光共轭聚电解质的应用，其特征在于将它作为荧光传感体系，其应用方法包括如下步骤：

[0019] (1) 将水和有机溶剂混合后制成混合溶剂，水的体积浓度为0.1~99.9%；所述的有机溶剂为四氢呋喃、二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇或二氧六烷中的一种；

[0020] (2) 在混合溶剂中加入含两性侧链荧光共轭聚电解质,它在混合溶剂中的浓度为 $1 \sim 10 \mu\text{M}$;

[0021] (3) 在波长为 $400 \sim 430\text{nm}$ 的光激发下,测得该混合溶剂发射光谱的强度和波长。

[0022] 本发明将水溶性单体及油溶性单体通过 Sonogashira 偶联反应制备得到含两性侧链的荧光共轭聚电解质。可以通过分子设计来合成不同类型的水溶性及油溶性的单体,通过这些单体之间的相互组合,制备出具有不同性质的两性侧链荧光共轭聚电解质。在两性侧链荧光共轭聚电解质中引入疏水侧链,使得共轭主链间的距离比较远,在共轭聚电解质的固体聚集态中,分子间的 $\pi-\pi^*$ 相互作用比较弱,使得这些共轭聚电解质在烘干后还能很好溶解,克服了以往共轭聚电解质在烘干后难溶解的性质。这些共轭聚电解质在水中虽然具有良好的溶解性,但是从其荧光测试的结果可以看出,共轭聚电解质在水中还是以聚集态的形式存在。在共轭聚电解质中引入油溶性的侧基,就可以通过水和有机溶剂的混合溶剂来调节聚合物的荧光发射,这也克服了以往聚电解质发光效率低的问题。在含两性侧链的荧光共轭聚电解质中,水溶性的离子基团既作为亲水性的官能团同时也是同金属离子及生物分子相互作用的官能基团;油溶性侧链的引入主要是克服先前聚电解质的不足,如目前所使用的类似聚电解质烘干后难溶解而只能保存在溶液中,带来储存和运输的困难等。两性侧链荧光共轭聚电解质在不同比例的混合溶剂(水和有机溶剂)中,可用于检测特定物质的荧光传感体系。

[0023] 本发明采用油溶性单体及水溶性的单体通过交叉耦合(Sonogashira)的方法,制备同时具有亲水性侧链及亲油性侧链的聚苯乙炔撑(PPE)类共轭聚电解质,这种含两性侧链荧光共轭聚电解质,在烘干之后具有良好的溶解性,因此,本发明与现有技术相比,克服了共轭聚电解质在烘干后难溶解,以及发光效率低等难题,方便了储存和运输;同时,它还可以通过混合溶剂(水和有机溶剂)的方法来调节其发光性能,可作为在水和有机溶剂的混合溶剂中的高灵敏传感体系,提供了一种新的聚电解质材料,具有应用前景。

附图说明

[0024] 图 1 是按本发明实施例技术方案制备的含两性侧链荧光共轭聚电解质的核磁共振图;

[0025] 图 2 是按本发明实施例技术方案制备的含两性侧链荧光共轭聚电解质在不同比例的水和有机溶剂的混合溶剂中的荧光性能曲线图;

[0026] 图 3 是按本发明实施例技术方案制备的含两性侧链荧光共轭聚电解质在不同比例的水和有机溶剂的混合溶剂中对 Fe^{3+} 的猝灭实验的曲线图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述。

[0028] 实施例一:

[0029] 本实施例采用的油溶性单体为 1,4-二乙炔基-2,5-二十二烷氧基苯;采用的水溶性单体为 1,4-二碘-2,5-二丙氧基磺酸苯。

[0030] (1) 1,4-二乙炔基-2,5-二十二烷氧基苯的合成步骤如下:

[0031] 制备 1,4-二十二烷氧基苯

[0032] 将含有对苯二酚 (11g, 100mmol) 和溴代十二烷 (2.2 当量) 的 DMF 溶液置于 500ml 装有冷凝管的单颈烧瓶中, 向其中加入氢氧化钾 (250mmol)。将该混合溶液搅拌及缓慢加热到 120°C, 反应稳定后搅拌回流。结束反应后, 将反应液冷却至室温, 抽滤收集固体沉淀, 将收集得到的固体用乙醇重结晶得到白色固体, 置于真空烘箱中干燥, 得到纯的产物 1, 4- 二十二烷氧基苯 (产率 85%)。

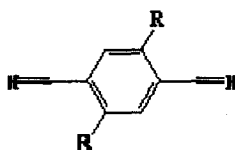
[0033] 制备 1, 4- 二十二烷氧基 -2, 5- 二碘苯

[0034] 在 250ml 装有回流冷凝管的单颈烧瓶中配如下混合溶剂: 150ml 冰乙酸, 1.5ml H_2SO_4 和 15ml H_2O , 同时将 1, 4- 二十二烷氧基苯 (6.4g), I_2 (4g) 及碘酸钾 (1.22g) 溶于上述混合溶剂中, 然后将单颈烧瓶置于 120°C 恒温油浴中搅拌加热。反应结束后, 冷却反应液至室温, 并向反应液中加入 20% 的 NaS_2O_4 溶液直到碘的棕色消失。抽滤收集固体, 将得到的固体用乙醇 / 氯仿重结晶两次得到白色固体, 置于真空烘箱中干燥, 得到纯的产物 1, 4- 二十二烷氧基 -2, 5- 二碘苯。

[0035] 制备 1, 4- 二乙炔基 -2, 5- 二十二烷氧基苯

[0036] 该步反应需要在无氧条件下进行, 反应过程中所要用的仪器 250ml 三颈烧瓶、冷凝管、真空塞烘干搭好装置并在氩气条件下冷却。将 1, 4- 二十二烷氧基 -2, 5- 二碘苯 (3g) CuI (0.0409g) 及 $(PPh_3)_2PdCl_2$ (0.1506g) 在氩气保护下加入到烧瓶中, 然后对体系进行反复的抽真空通氩气操作, 将处理过的二异丙胺 60ml 在氩气条件下加入到体系中, 该混合液在室温搅拌半小时, 将 0.009456mol 的三甲基硅基乙炔在氩气保护下用注射器在 15 分钟内加入到反应体系中。然后将烧瓶置于 85°C 恒温油浴中, 将反应体系加热搅拌回流。反应结束后, 待反应液冷却至室温用甲苯稀释反应液, 将该混合液快速通过 4cm 长的硅胶层析柱, 收集液体并用旋转蒸发除去溶剂, 将得到的固体用乙醇 / 氯仿重结晶两次得到白色纯固体产物 (产率 92%) 1, 4- 二(三甲基硅基乙炔基) -2, 5- 二十二烷氧基苯。将上述反应得到的产物 (2g) 溶于 54ml THF 在 250ml 单颈烧瓶中, 然后快速的向反应体系中同时加入 1ml 20% 的 KOH 和 17ml 甲醇, 反应

[0037]



[0038] 结束后, 在反应体系中加入 54ml 甲醇搅拌 10 分钟, 抽滤收集固体沉淀物, 将得到的固体沉淀物用正己烷重结晶两次得到浅黄色产物。置于真空烘箱中干燥, 得到纯的产物 1, 4- 二乙炔基 -2, 5- 二十二烷氧基苯。其结构式为:

[0039] 式中, R 为 $OC_{12}H_{25}$ 。

[0040] (2) 1, 4- 二碘 -2, 5- 二丙氧基磺酸苯的合成步骤如下:

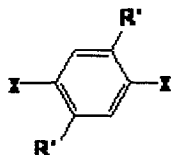
[0041] 制备 1, 4- 二(丙氧基磺酸)苯

[0042] 在氩气环境下将对苯二酚 (8.8g) 溶解于 NaOH 溶液中 (10%) 100ml 中, 将含有丙磺酸内酯 (24.4g, 0.2mol) 的二氧六环溶液在氩气保护下快速加入到上述溶液中, 将该混合溶液在氩气保护室温条件下搅拌 4 小时。后处理: 反应液用冰水液冷却抽滤得到的滤饼用冰丙酮淋洗, 最后收集白色固体, 置于真空烘箱中干燥过夜得到纯的产物 1, 4- 二(丙氧基磺酸)苯。

[0043] 制备 1,4-二碘-2,5-二(丙氧基磺酸)苯

[0044] 将 I_2 (3.86g) 及 KIO_3 (1.55g) 溶于 40ml 冰乙酸, 3ml H_2SO_4 和 30ml H_2O 的混合溶剂中。然后将产物 1,4-二(丙氧基磺酸)苯 (5.77g) 也加入到上述混合溶液中, 将该反应液在 $60^\circ C$ 下搅拌 12 小时。该步反应的后处理为: 将反应液用冰水浴冷却, 抽滤收集固体并用大量的冰乙醇淋洗得到的固体, 收集白色固体, 置于真空烘箱中干燥过夜得到纯的产物 1,4-二碘-2,5-二(丙氧基磺酸)苯。其结构式为:

[0045]



[0046] 式中, X 为 I; R' 为磺酸盐离子型亲水侧链 $OCH_2CH_2CH_2SO_3^-Na^+$ 。

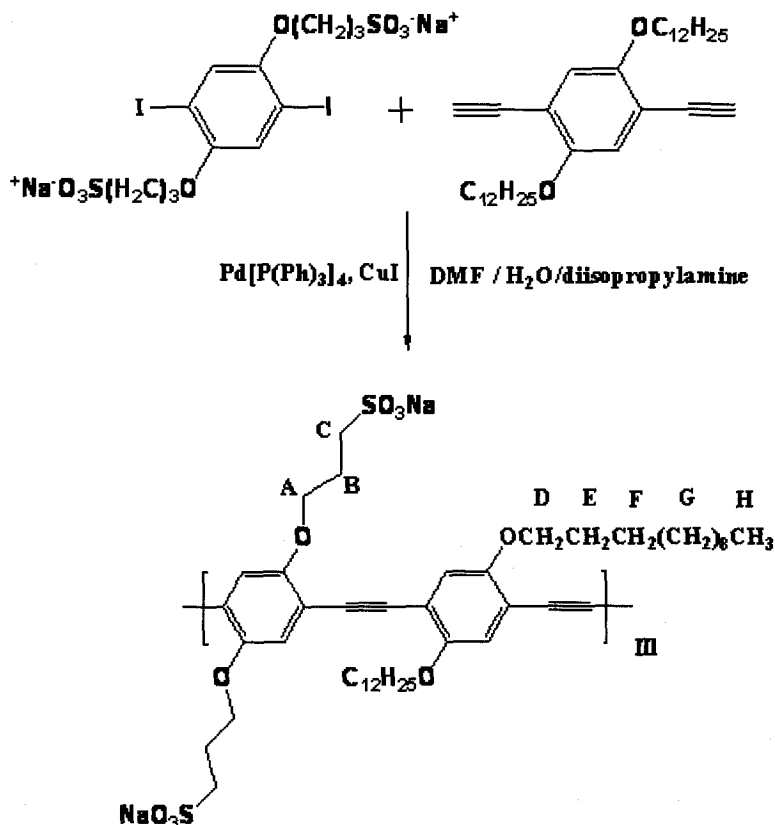
[0047] (3) 含两性侧链荧光共轭聚电解质 (PPES030R) 的制备

[0048] 通过 Sonogashira 偶联反应, 将油溶性的单体及水溶性单体通过交叉偶联制成侧链两性共轭高分子, 为了防止原料含炔基单体的自身氧化作用, 提高反应的转化率该步反应需要在无氧氩气保护下进行。分别称取固体原料油溶性单体 1,4-二乙炔基-2,5-二十二烷氧基苯 0.1g, 水溶性单体 1,4-二碘-2,5-二丙氧基磺酸苯 0.1316g, 催化剂四(三苯基膦)钯 11.6mg, 碘化亚铜 1.9mg。加完固体原料及催化剂后对体系进行反复的抽真空通氩气操作, 以尽可能的除去体系中在加料过程中混入的氧气。反应所需溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 水, 二异丙胺分别对其进行通氩气除氧半小时, 然后按 DMF : 水 : 二异丙胺为 3 : 2 : 1 混合后取 10ml 加入恒压滴液漏斗中, 在对体系进行抽真空通氩气操作, 搅拌下将混合溶剂缓慢滴加到烧瓶中, 将烧瓶置于 $80^\circ C$ 的恒温油浴中搅拌加热体系, 反应 24 小时。反应结束后将反应体系冷却到室温, 反应液用甲醇 / 丙酮 / 乙醚为 10 : 40 : 50 的混合液沉淀, 离心分离收集沉淀物, 将得到的固体重新溶于 20ml 水 / 甲醇 (7 : 3) 该液体用 0.01g 硫代硫酸钠处理, 过滤收集滤液, 将该滤液用甲醇 / 丙酮 / 乙醚 (10 : 40 : 50) 的混合液沉淀, 离心分离收集沉淀物, 置于真空烘箱中干燥, 得产物含两性侧链荧光共轭聚电解质 (PPES030R), 其亲油性的侧链为 $OC_{12}H_{25}$, 亲水侧链为 $OCH_2CH_2CH_2SO_3^-Na^+$ 。

[0049] 参见附图 1, 它是本发明实施例提供的含两性侧链荧光共轭聚电解质 (PPES030R) 在氘代二甲亚砜 (DMSO) 中的氢核磁谱图; 由图 1 可以看到, 其中化学位移为 0ppm 处是溶剂中的加入的标准物的峰, 0.5 ~ 8.0ppm 之间的是分子中苯环上氢原子的峰。油溶性和水溶性侧链同时存在于该高分子中的化学位移值在 0.8 ~ 4.5ppm 之间, 与聚合物分子中所标出氢原子 (参见制备过程反应式的产物结构) 对应如下: A : 4.2 ~ 4.0; D : 4.2 ~ 3.8; C : 2.5 ~ 2.8; B : 1.8 ~ 2.2; E : 1.6 ~ 1.8; F : 1.4 ~ 1.6; G : 0.9 ~ 1.4; H : 0.6 ~ 0.9。

[0050] 制备过程的反应式为:

[0051]



[0052] (4) 荧光发光性能的测试

[0053] 以四氢呋喃 (THF) 为有机溶剂, 配置不同有机溶剂比例的 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶剂: 有机溶剂的体积浓度分别为 0%, 10%, 50%, 90% 和 99.9%。

[0054] 将本实施例步骤 (3) 的产物含两性侧链荧光共轭聚电解质 (PPES03OR) 加入到上述不同比例的 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶剂中, 共轭聚电解质的浓度为 $1 \mu\text{M}$ (重复单元), 在波长为 $400 \sim 430\text{nm}$ 的光激发下, 测得各混合溶液发射光谱的强度和波长。

[0055] 参见附图 2, 它是本实施例提供的含两性侧链荧光共轭聚电解质 (R' 为 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, R 为 $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) 在不同比例的 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 中的荧光发光波长及荧光强度的曲线图; 从图中可以得出, 聚合物在这些混合溶剂中有由聚集态——非聚集态——聚集态的变化过程。在水中和有机溶剂中呈聚集状态, 表现为较低的荧光强度和较长的发射波长。而当在适当水和有机溶剂的混合溶剂中, 体系的荧光发射呈非聚集态形式。

[0056] (5) 对 Fe^{3+} 传感响应的测试

[0057] 以四氢呋喃 (THF) 为有机溶剂, 配置不同有机溶剂比例的 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶剂: 有机溶剂的体积浓度分别为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 90% 和 99.9%。将本实施例步骤 (3) 得到的产物 (PPES03OR) 加入到上述不同比例的 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 混合溶剂中, 共轭聚电解质的浓度为 $1 \mu\text{M}$ (重复单元), 制得混合溶液; 在不同的混合溶液中分别加入 $1 \sim 10 \mu\text{M}$ Fe^{3+} , 在波长为 $400 \sim 430\text{nm}$ 的光激发下, 测得各混合溶液的发射光谱强度, 得到不同体系的传感效果。

[0058] 参见附图 3, 它是含两性侧链荧光共轭聚电解质在混合溶剂 $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 中对 Fe^{3+} 的猝灭实验的曲线图, 图中 I_0/I 为体系的起始荧光强度 (I_0) 与加入猝灭剂后的荧光强度 (I) 的比值。从图中可以得出, 当体系中的四氢呋喃比例为 30% 时传感效果最好, 同时水比例大的

体系较四氢呋喃比例大的体系的传感效果要好,其影响因数可能为:起始荧光的强度,能量迁移的速率,与磺酸接受接团接触容易程度。结果表明,Fe³⁺浓度较低时(< 2 μ M时),含 THF 在 0 ~ 10%的体系对离子的淬灭具有更快地反应,在含 20 ~ 30% THF 体系中具有最高的灵敏度。

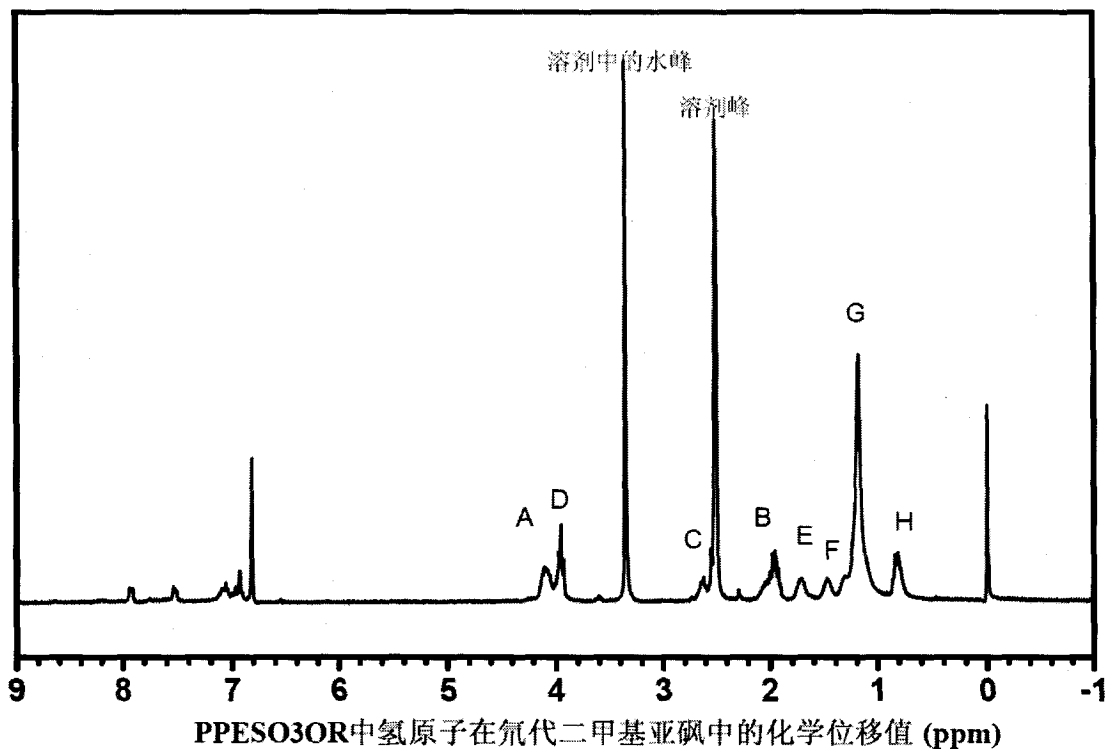


图 1

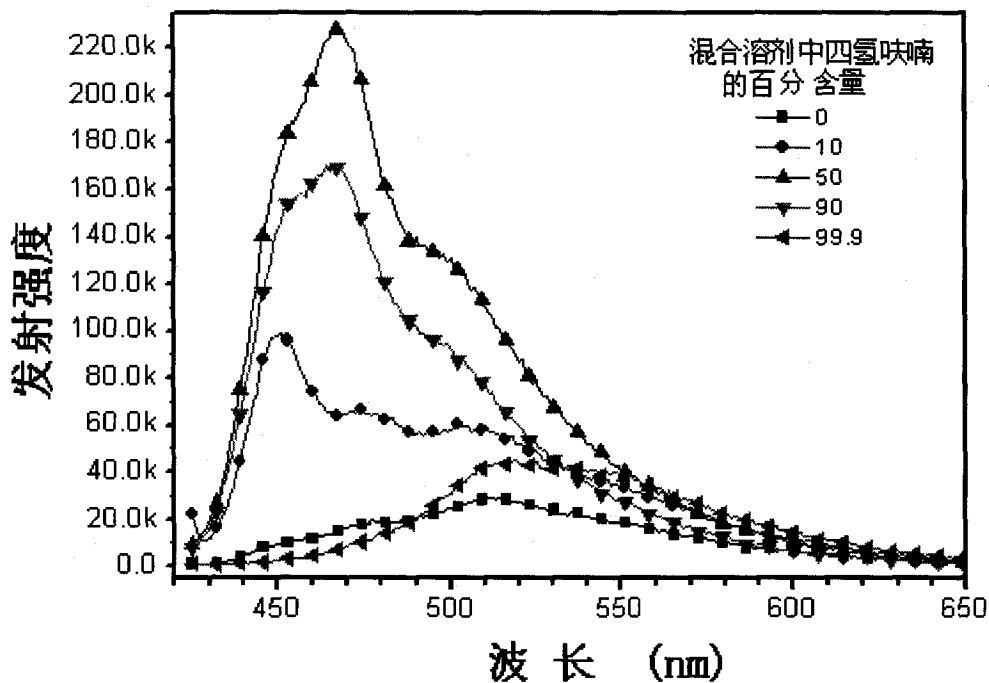


图 2

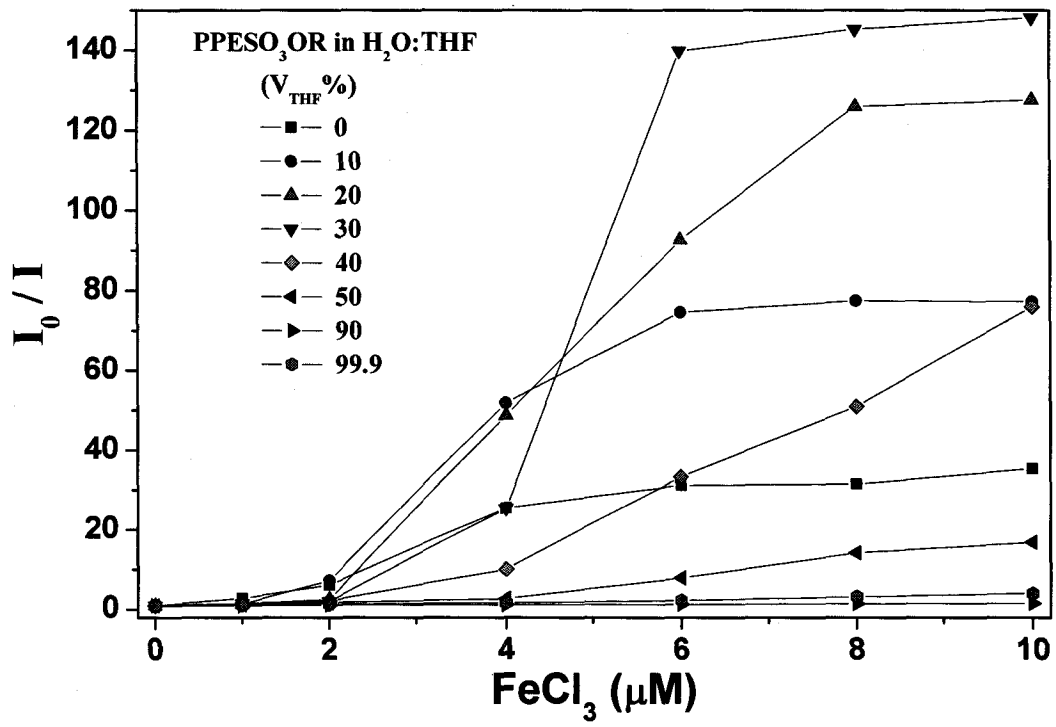


图 3